

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年12 月29 日 (29.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/113466 A1

- (51) 国際特許分類: C09J 163/00, 7/00, B32B 15/08 (74) 代理人: 岩見 知典 (IWAMI, Tomonori); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社知的財産部内 Shiga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009238
- (22) 国際出願日: 2004 年6 月23 日 (23.06.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-177805 2003 年6 月23 日 (23.06.2003) JP
特願2003-205358 2003 年8 月1 日 (01.08.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 哲也 (YAMAMOTO, Tetsuya) [JP/JP]; 〒5200842 滋賀県大津市園山 2 丁目 1 0 番 B 1 - 1 6 Shiga (JP). 北村 友弘 (KITAMURA, Tomohiro) [JP/JP]; 〒5202135 滋賀県大津市松陽 3 丁目 7 番 9 号 Shiga (JP). 鈴木 祥生 (SUZUKI, Sachio) [JP/JP]; 〒5200842 滋賀県大津市園山 2 丁目 1 5 番 B 3 - 2 1 Shiga (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION FOR SEMICONDUCTOR DEVICE AND COVER LAY FILM, ADHESIVE SHEET, AND COPPER-CLAD POLYIMIDE FILM EACH MADE WITH THE SAME

(54) 発明の名称: 半導体装置用接着剤組成物およびそれを用いたカバーレイフィルム、接着剤シート、銅張りポリイミドフィルム

(57) Abstract: An adhesive composition for semiconductor devices which comprises an epoxy resin, a phenoxy resin, and a hardener, wherein part or all of the epoxy resin comprises at least one epoxy resin selected among the following: (a) epoxy resins modified with a dimer acid and (b) phosphorus-containing epoxy resins having an epoxy equivalent of 2×10^3 to 6×10^3 . The adhesive composition has satisfactory flexing characteristics even in a high-temperature atmosphere while retaining the intact toughness of the adhesive and is excellent in soldering heat resistance, adhesion, flame retardancy, and electrical properties. The adhesive composition is suitable for use in cover lay films, adhesive sheets, and copper-clad polyimide films.

[続葉有]



WO 2004/113466 A1



(57) 要約:

エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、硬化剤を含有し、エポキシ樹脂の一部もしくは全部が下記から選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂を有する半導体装置用接着剤組成物。

(a) ダイマー酸変性エポキシ樹脂

(b) エポキシ当量 $2 \times 10^3 \sim 6 \times 10^3$ のリン含有エポキシ樹脂

該接着剤組成物は、接着剤の靱性を損なうことなく、高温環境下でも良好な屈曲特性を持ち、半田耐熱性、接着性、難燃性、電気特性に優れる。この接着剤組成物は、カバーレイフィルム、および接着剤シートならびに銅張りポリイミドフィルムに好適に使用可能である。

明 細 書

半導体装置用接着剤組成物およびそれを用いたカバーレイフィルム、接着剤シート、銅張りポリイミドフィルム

技術分野

本発明は、半導体装置用接着剤組成物およびそれを用いたカバーレイフィルムおよび接着剤シート、並びに銅張りポリイミドフィルムに関する。

背景技術

フレキシブルプリント配線板（以下「FPC」と称する）は、ポリイミドフィルムやポリエチレンテレフタレートフィルムなどに代表されるベースフィルムの片面又は両面に接着剤層を介して銅箔を設けた銅張りポリイミドフィルム（CCL）に、リソグラフィー技術等を適用してパターン回路が形成され、この上に保護層となるカバーレイフィルムが張り付けられたものである。

このFPCは、全体の厚みが通常は約100 μ m以下であるため柔軟性に富み、且つ優れた屈曲特性を有しているため、いわゆる「軽薄短小」化された種々の電子機器、例えばパーソナル・コンピュータ用ハードディスクドライブ（HDD）の可動部分の基板や、CD、DVDドライブのピックアップモジュール、携帯電話のヒンジ基板として用いられている。またHDDの更なる小型化に伴って、家庭用VTRの画像記録部やデジタルカメラのデータ記録部、又は車載カーナビゲーション用のデータ記録部等への応用も進みつつある。このような、主として可動部分、ピックアップ、ヒンジ部に用いられるFPCの要求性能は、金属銅箔部分と接着剤層間や接着剤

層とフィルム間での高接着性と、接着剤層の適度な弾性率により金属銅箔上の局所的な歪みを抑えること等が挙げられ、従来からエポキシ系接着剤が使用されることが多かった。

ところが、近年電子機器内の使用部品および素子、CPUの高性能化に伴って、その発熱量が著しく増加し、機器内の平均温度も上昇する傾向にあり、例えば連続使用中のノート型パーソナル・コンピュータや車載用機器では80℃以上に達することもある。他方、これらの機器内に使用されているFPC材料も、これまでは常温での使用を前提としているため、該FPC材料の使用环境温度が50～80℃まで上昇すると、FPC材料を構成する接着剤の軟化現象が現れて、貯蔵弾性率が著しく低下し、FPCの各層の歪みによって屈曲特性等の性能が著しく低下する傾向がある。

このような問題点の改善方法として、特定の弾性率を有する接着剤層により接着剤の軟化を抑え、高温環境下でも良好な屈曲特性が得られる高耐熱高屈曲FPC材料（特開2001-98243号公報）がある。

一方、近年、環境への影響が社会問題として重要視されるようになったため、電気・電子製品に要求される難燃性規制は、人体に対する安全性を考慮した、より高い安全性に移行しつつある。すなわち、電気・電子製品は単に燃えにくいだけでなく、有害ガスや発煙の発生が少ないことが要望されている。

従来より、電子部品を搭載するガラスエポキシ基板、銅張り積層板、フレキシブル印刷回路基板、封止材において、火災防止・遅延等の安全性の理由から、これらの各種材料を構成する難燃剤としては、特にテトラブロモビスフェノールAを中心とする誘導体（臭素化エポキシ樹脂等）が広く一般に使用されている。しかしながら、このような臭素化エポキシ樹脂（芳香族臭素化合物）は優れた難燃

性を有するものの、熱分解により腐食性の臭素および臭化水素を発生するだけでなく、酸素存在下で分解した場合には、毒性の強いポリブROMジベンゾフランおよびポリブROMジベンゾジオキシンが生成する可能性がある。

このような理由から、従来の臭素化難燃剤エポキシ樹脂に変わるものとして、リン含有エポキシ樹脂が広く検討されてきた（特開 2001-151990 号公報、特開 2001-123049 号公報）。リン含有エポキシ樹脂はリン化合物とエポキシ樹脂とを反応させて得られるため、添加型難燃剤のように F P C 材料の耐熱性やブリード性が低下するといった問題はなく、優れた難燃効果を発現させると共に、F P C 材料の耐熱性、密着性に優れたハロゲンを含まない難燃性樹脂組成物を与えることができる。該難燃性樹脂組成物からなる接着剤層を用いた半導体装置用接着剤シート、カバーレイフィルム並びにフレキシブルプリント配線基板（特開 2003-105167 号公報）等が知られており、ハロゲンを含まない F P C 材料において実用化されている。

発明の開示

ところが、高温環境下で良好な屈曲特性を持たせるために、これまで検討されてきた組成物で接着剤層の常温～100℃での弾性率を高くすると、常温での接着剤層靱性が損なわれ、F P C の銅箔部分に対する接着力や半田耐熱性が低下し、パターン回路形成後の銅張りポリイミドフィルム（CCL）の寸法変化率やそりが悪化する等、F P C の柔軟性が損なわれる。

本発明の目的は、上記した従来技術における問題点の 1 つ以上を解消することが可能な半導体装置用接着剤組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、接着剤層の常温～100℃における高弾性率化、FPC材料における金属銅箔部分の常温での接着力、半田耐熱性、柔軟性の低下抑制の1つ以上を達成可能な半導体装置用接着剤組成物を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、高温環境下で良好な屈曲特性を有し、常温領域での高接着力、高半田耐熱、高柔軟性を同時に満足し、更に電気特性に優れた半導体装置用接着剤組成物を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、上記の半導体装置用接着剤組成物を用いた接着剤シート、銅張りポリイミドフィルム、カバーレイフィルムを提供することにある。

本発明によれば、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、硬化剤を含有し、且つ、該エポキシ樹脂の一部もしくは全部が下記から選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂を含むことを特徴とする半導体装置用接着剤組成物が提供される。

(a) ダイマー酸変性エポキシ樹脂

(b) エポキシ当量 $2 \times 10^3 \sim 6 \times 10^3$ のリン含有エポキシ樹脂

本発明によれば、更に、上記接着剤組成物を用いたカバーレイ、接着剤シート、銅張りポリイミドフィルムが提供される。

本発明の接着剤組成物によれば、高温環境下で良好な屈曲特性を有すると同時に、常温領域での高接着力、高半田耐熱、高柔軟性、難燃性を同時に満足する半導体装置用接着剤組成物を提供できる。また本発明により得られる接着剤組成物を用いた接着剤シート、銅張りポリイミドフィルム、カバーレイは、フレキシブル基板材料としての特性を損なわず、高温環境化で屈曲特性に優れている。

本発明は、これまで両立することが難しかった高温高屈曲特性と

F P Cにおける銅箔の高接着力、高半田耐熱性、高柔軟性および電気絶縁性のいずれにも優れた半導体装置用接着剤であり、それを達成することができる。

発明を実施するための最良の形態

(接着剤組成物)

本発明の接着剤組成物は、エポキシ樹脂と、フェノキシ樹脂と、硬化剤とを少なくとも含む。

一般にフェノキシ樹脂とエポキシ樹脂、硬化剤が混合した接着剤組成物は、フェノキシ樹脂の架橋反応によって形成される直鎖状高分子鎖の架橋物（柔軟構造）と、エポキシ樹脂の硬化反応によって形成される三次元硬化物（剛直構造）とが適度に絡み合い、高温環境下での良好なF P C屈曲特性の具現化に有効である。しかしながら、F P Cの高温高屈曲特性達成のために接着剤層のT_g（ガラス転移点）を高くし、F P Cとしての接着剤層の接着力低下を抑え、その低減を図る点からは、上記のエポキシ樹脂の一部もしくは全部が、下記から選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂を有することが好ましい。これらの（a）および（b）成分をともに使用することが好ましい。

(a) ダイマー酸変性エポキシ樹脂

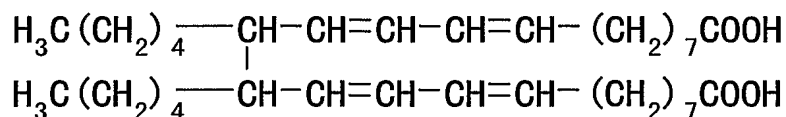
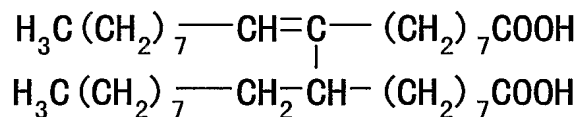
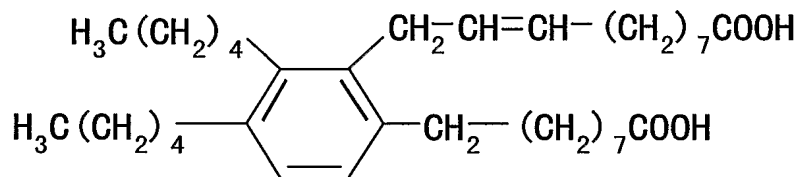
(b) エポキシ当量 $2 \times 10^3 \sim 6 \times 10^3$ のリン含有エポキシ樹脂

(ダイマー酸変性エポキシ樹脂)

ダイマー酸変性エポキシ樹脂は、硬化反応により接着剤組成物を形成する際に、ダイマー酸変性部分の構造的要因によって、可撓性を付与した硬化物を形成しやすく、接着剤層にエラストマー的な性質を付与することで銅箔や有機絶縁性フィルムと接着剤層との密着

性を向上させることができる。更には、ダイマー酸変性エポキシ樹脂の添加により、接着剤層中の柔軟成分が増加し、高T_g接着剤層を用いても、良好な寸法変化率・そり特性を両立させることができる。また高T_g接着剤層は熱衝撃にもろくなる傾向があるため、FPC材料に必須特性である半田耐熱特性が低下する傾向があるが、ダイマー酸変性エポキシ樹脂の添加により、良好な半田耐熱性を両立させることができる。

本発明で用いられるダイマー酸変性エポキシ樹脂は、FPCの接着剤層における要求性能として、高T_g、高半田耐熱性、低寸法安定性、銅箔との高接着力性に加え、高い電気絶縁性をバランスよく達成する上で、下記式から選ばれる少なくとも1つのダイマー酸を有していることが好ましい。また、上記ダイマー酸変性エポキシ樹脂とは、ダイマー酸構造中の少なくとも一つのカルボキシル基と多官能エポキシ樹脂が反応したものをさす。



また、ここで用いられるダイマー酸変性エポキシ樹脂は、全接着剤組成物100重量部あたり2～30重量部添加することが好ましく、2～25重量部がより好ましい。30重量部より多く添加する

と硬化物の T g が低下し、2 重量部未満であると半田耐熱性や寸法安定性が低下する傾向がある。

(リン含有エポキシ樹脂)

本発明で用いられるリン含有エポキシ樹脂は、エポキシ当量 $2 \times 10^3 \sim 6 \times 10^3$ であることが好ましい。当該リン含有エポキシ樹脂を少なくとも 1 種用いることにより、F P C の高温高屈曲特性を損なうことなくハロゲンを減らして難燃性を達成することができる。エポキシ当量が 2×10^3 に満たなければ、硬化剤との反応によって得られた接着剤層の架橋密度が大きくなり、接着剤層の柔軟性が損なわれ、半田耐熱性が低下する傾向がある。エポキシ当量が 6×10^3 を越えると、リン化合物とエポキシ樹脂の反応の制御が難しく、ゲル化が起こり貯蔵安定性が低下する傾向がある。また、リン含有エポキシ樹脂の含有量は、接着剤組成物全体に対し、20 ～ 40 重量%が好ましく、25 ～ 35 重量%がより好ましい。リン含有エポキシ樹脂の含有量が 20 重量%未満であると難燃性が低下し、他方、該含有量が 40 重量%を超えると、リン含有エポキシ樹脂とその他のエポキシ樹脂との反応制御が難しく、ゲル化反応等の発現により貯蔵安定性が低下し、また、接着剤溶液を作製した際に、溶剤溶解性が悪く不均一な溶液となり塗布が困難となる傾向がある。

エポキシ当量は 25 °C において直接滴定測定を用いて行う。例えば樹脂試料 1 g を採取し、0.1 m g まで正確に秤量し、試料を 100 m L の平底フラスコに入れる。ジクロロメタン／酢酸溶液の 4／1 混合液 25 m L を加え、攪拌する。次にセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (C T A B) 2 g、クリスタルバイオレット指示薬溶液 4 滴を加える。溶液がブルーからエメラルドグリーンに変色するまで 0.1 M 過塩素酸標準溶液ですみやかに滴定する。同様

にして空試験を行い、次式からエポキシ当量を求める。

$$\text{エポキシ当量} = 1000 \times m / (V1 - V2) \times M$$

m : 試料の量 (g)

V1 : 使用した過塩素酸量 (ml)

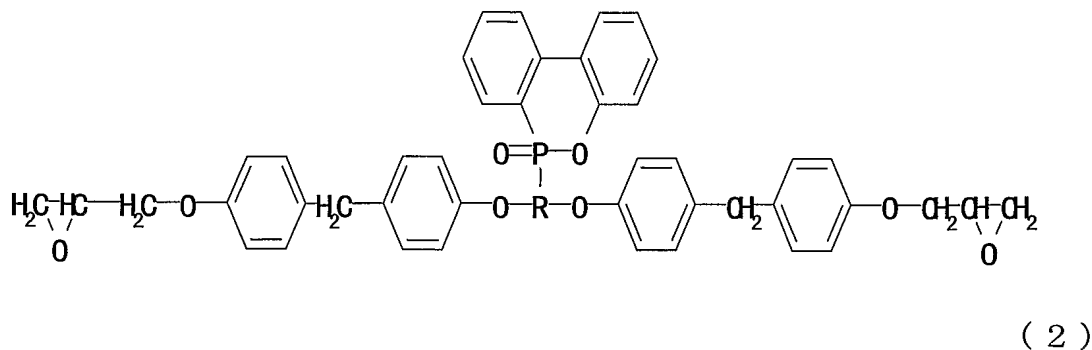
V2 : 空試験に使用した過塩素酸量 (ml)

M : 過塩素酸溶液のモル濃度

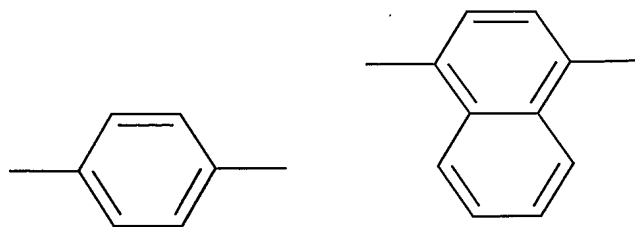
本発明で用いられるリン含有エポキシ樹脂としては、例えば、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドやその誘導体と、1, 4-ベンゾキノン、1, 2-ベンゾキノン、トルキノン、1, 4-ナフトキノン等が反応して得られる化合物に、エポキシ樹脂を予め反応させたリン含有エポキシ樹脂等が挙げられる。

リン含有エポキシ樹脂を得る手段としては、例えば、エポキシ樹脂とフェノール性水酸基とその他の芳香族基がリン原子上に存在するリン化合物とを反応させればよい。反応条件としては、適度なグラフト化率が得られ、かつゲル化が起こらないように適宜選択すれば良い。例えば、ベンジルジメチルアミン等の第3級アミン類の触媒存在下で上記原料を20～200℃で反応させる方法が挙げられる。

本発明において、好ましく用いられるリン含有エポキシ樹脂は、下記一般式(2)で表される樹脂である。



R は水素原子、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、以下に示した構造のなかから選ばれることが好ましい。



本発明において、リン含有エポキシ樹脂の分子量中のリン含有率は 4 ～ 5 % が好ましい。リン含有率が 4 % に満たなければ、接着剤層中の難燃剤量が少なくなり、難燃性が低下する傾向がある。リン含有率が 5 % を越えるとリン化合物とエポキシ樹脂の反応の制御が難しく、ゲル化が起こり貯蔵安定性が低下し、また、接着剤溶液を作製した際に、溶剤溶解性が悪く不均一な溶液となり塗布が困難となる傾向がある。充分な難燃性を保持し、反応の制御が容易な点からは、リン含有エポキシ樹脂のリン含有率は 4.2 ～ 4.8 % が、より好ましい。

(リン含有率)

リン含有率とは、具体的には次の方法にて測定される値である。即ち、試料（リン含有エポキシ樹脂成分）1 g に硝酸 25 mL および過塩素酸 10 mL を加えて内容物を 5 ～ 10 mL になるまで加熱分解し、この液を 1000 mL のメスフラスコに蒸留水で希釈する。次に、この試料液 10 mL を 100 mL メスフラスコに入れ、硝酸 10 mL、0.25 % バナジン酸アンモニウム溶液を 10 mL および 5 % モリブテン酸アンモニウム溶液 10 mL を加えた後、蒸留水で標線まで希釈しよく振り混ぜ、放置するこの発色液を石英セルに入れ、分光光度計を用いて波長 440 nm の条件でブランク液を対照にして試料およびリン標準液の吸光度を測定する。ここで、リン標準液はリン酸カリウムを蒸留水で $P = 0.1 \text{ mg/mL}$ として

調整した液を100mLメスフラスコに10mL入れて蒸留水で希釈したものである。吸光度の測定結果を基に以下の式のようにリン含有率（重量％）を求める。

リン含有率（％）＝試料の吸光度／リン標準液の吸光度／試料（g）

（他の成分）

本発明の半導体装置用接着剤組成物においては、エポキシ樹脂の一部もしくは全部が（a）ダイマー酸変性エポキシ樹脂、（b）エポキシ当量 $2 \times 10^3 \sim 6 \times 10^3$ のリン含有エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂を有していればよいが、該組成物は、必要に応じて、その他のエポキシ樹脂を有していてもよい。

（その他のエポキシ樹脂）

ここで使用可能なその他のエポキシ樹脂としては、エポキシ基を分子中に少なくとも2個以上含むものであれば特に限定されないが、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、レゾルシノール、ジヒドロキナフタレン、ジシクロペンタジエンジフェノール等のジグリシジルエーテル、エポキシ化フェノールノボラック、エポキシ化クレゾールノボラック、エポキシ化トリスフェニロールメタン、エポキシ化テトラフェニロールエタン等の脂環式エポキシ樹脂、あるいはビフェノール型エポキシ樹脂あるいはノボラック型エポキシ樹脂とそれらすべての臭素化誘導体等が挙げられる。具体的には、YD-128（東都化成（株）製）、”エピコート”828、”エピコート”180（油化シェルエポキシ（株）製）等が例示できる。この「その他のエポキシ樹脂」を使用する場合、その含有量は、接着剤組成物全体に対し、50重量％以下であることが好ましく、さらには40重量％以下であることが好ましい。

本発明の組成物において、非ハロゲン難燃化を達成するために、このような「その他のエポキシ樹脂」として、ハロゲンを含まないエポキシ樹脂、特に非臭素系エポキシ樹脂を選択することができる。

更にエポキシ樹脂を含有した接着剤組成物の硬化後のガラス転移温度（ T_g ）を高めるために、かさ高い置換基を有するエポキシ樹脂として、ビフェニル、ナフタレン骨格等の芳香環、またはそれらの縮合多環骨格を有するビスフェノール系エポキシ樹脂等を用いてもよい。

（フェノキシ樹脂）

本発明で使用されるフェノキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型フェノキシ樹脂、多核体を含まないビスフェノールFからなるビスフェノールF型フェノキシ樹脂、多核体を含有するビスフェノールFを用いたビスフェノールAとビスフェノールFの共重合体フェノキシ樹脂やそれらすべての臭素化誘導体、またはフェノール水酸基等のエポキシ樹脂と反応する2つ以上の官能基を有する化合物と上記フェノキシ樹脂をあらかじめ反応させた誘導体等を用いることができる。このようなフェノキシ樹脂の中でも、FPC材の高温高屈曲特性達成のため、弾性率を高くしても、FPC材接着剤層の接着力の低下を抑え、そりの低減を図るためには、ビスフェノールF型からなる単独重合体であるフェノキシ樹脂やビスフェノールA型フェノキシ樹脂を用いることがより好ましい。このようなビスフェノールF型からなる単独重合体であるフェノキシ樹脂やビスフェノールA型フェノキシ樹脂を用いた場合には、より可撓性の硬化物を形成しやすく、更にはより低粘度であるため、フィルム表面への接着剤のコーティング性に優れ、また、その他の構造のフェノキシ樹脂と比べて燃えにくく、半導体装置用接着剤シート、銅張

りポリイミドフィルム、カバーレイフィルムに必要な難燃化にも優れている。

本発明において、必要に応じて、接着剤組成物としてビスフェノールA型フェノキシ樹脂／ビスフェノールF型フェノキシ樹脂の混合系にすることはとくに制限されるものではない。

ここで用いられるビスフェノールF型フェノキシ樹脂の重量平均分子量は 5×10^4 以上であることが好ましい。またエポキシ当量は $\times 10^3$ 以上であることが接着剤膜の屈曲性、接着性、柔軟性の点からより好ましい。更に上記重量平均分子量とエポキシ当量の両方を満たすフェノキシ樹脂が好ましい。なおフェノキシ樹脂のエポキシ当量は、上述した過塩素酸滴定法により求めることができる。

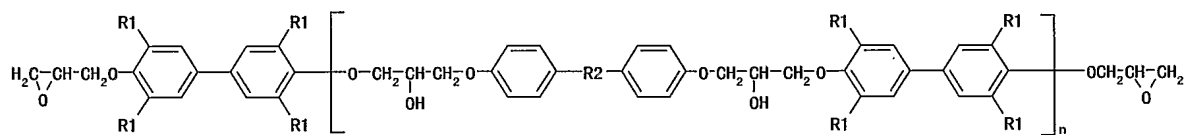
また、FPC材料に必要な難燃性能を付与し、かつ接着剤膜の屈曲性、接着性、柔軟性を良好とする上で、臭素化フェノキシ樹脂を用いることが好ましい。臭素化フェノキシ樹脂のエポキシ当量は 2×10^3 以上が好ましい。このエポキシ当量が 2×10^3 未満であると、接着剤膜に必要充分となる柔軟性を付与することが困難となる。

本発明で用いられるフェノキシ樹脂は、エポキシ樹脂100重量部あたり、100～500重量部含まれることが好ましく、100～300重量部がより好ましい。すなわち、500重量部より多く添加すると電気絶縁特性が低下する問題が生じ、100未満であると硬化後の接着剤組成物の柔軟性を達成することが困難となる傾向がある。

(電気的特性)

近年の電子機器における信号伝搬の高速化、高周波数化に伴い、プリント配線回路における信号の伝搬遅延、電送損失およびクロストークも問題になってきている。信号の伝搬遅延は、プリント配線

回路が接している絶縁層材料の比誘電率の平方根に比例し、クロストークは同じくプリント配線回路が接している絶縁体の静電容量に比例して発生しやすくなる。そして、この静電容量も絶縁層材料の比誘電率に比例する。また電送損失は、誘電正接が大きいほど大きくなるため、プリント配線板の絶縁層材料には比誘電率、比誘電正接ともに小さいことが求められるようになってきている。このような特性要求に応える点からは、一般式（１）で表されるビスフェノールＦ型フェノキシ樹脂を用いることが、半導体装置用接着剤組成物の吸水率を低く抑えることができ、良好な電気的特性をも達成できるため、好ましい。



（１）

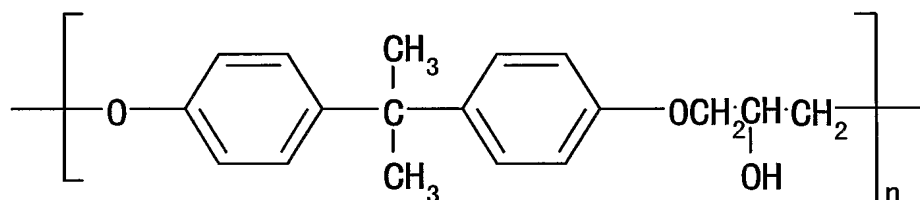
上記式（１）中、R 1 は同じでも異なっても良く、水素又は C H₃ を表す。R 2 は同じでも異なっても良く、C₆ H₁₀、C₈ H₈、C₁₀ H₈ のいずれかを表す。

本発明で用いるビスフェノールＦ型フェノキシ樹脂は、比誘電率 $\epsilon \leq 4$ （１MHz）、比誘電正接 $\tan \delta \leq 0.03$ （１MHz）の電気的特性を満たすものが好ましい。比誘電率 $\epsilon > 4$ （１MHz）、比誘電正接 $\tan \delta > 0.03$ （１MHz）のビスフェノールＦ型フェノキシ樹脂であると、半導体装置用接着剤組成物としての比誘電率を低く抑えることができない。また半導体装置用接着剤組成物としての電気的特性は、比誘電率 $\epsilon \leq 3.5$ （１GHz）、比誘電正接 $\tan \delta \leq 0.07$ （１GHz）であることが好ましい。

（リン含有エポキシ樹脂—フェノキシ樹脂の好適な組み合わせ）

エポキシ樹脂にリン含有エポキシ樹脂を用いる場合、組み合わせ

るフェノキシ樹脂は、ポリイミドフィルム等へのコーティング特性が良好なビスフェノールA型フェノキシ樹脂がより好ましい。特に、一般式(3)で表されるビスフェノールA型フェノキシ樹脂であることが、接着剤膜の耐熱性、柔軟性の点から好ましい。また、必要に応じて、接着剤組成物としてビスフェノールA型フェノキシ樹脂／ビスフェノールF型フェノキシ樹脂の混合系、ビスフェノールF型フェノキシ等を用いても良い。



(3)

上記式中、nは0から10の整数を表す。

(硬化剤)

本発明に用いられる硬化剤は、例えば、芳香族ポリアミンである3,3'-5,5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-5,5'-テトラエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジメチル-5,5'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-3,3'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,4,4'-トリアミノジフェニルスルホン等やフェノールノブラック樹脂等が挙げられるが、特に限定されるものではない。また、硬化速度や接着剤膜の適度な柔軟性をコント

ロールするため、ジシアンジアミド、酸無水物系等の公知の硬化剤を用いることもできる。T_gが高い接着剤層の場合には、接着剤層の常温での貯蔵弾性率が高くなる傾向があり、FPC材料における銅箔との接着力低下や、銅張りポリイミドフィルム（CCL）にパターン回路を形成することによってそりやカールが発生し易くなる場合があるため、それらの問題を軽減するためには、接着性に優れ、柔軟構造を有するジシアンジアミドを用いることが好ましい。

（他の成分）

本発明の組成物には、エポキシ樹脂、硬化剤、フェノキシ樹脂以外に、必要に応じて、フェノール樹脂、硬化促進剤、エラストマー等を添加してもよい。

例えば、フェノール樹脂として、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂等の公知のフェノール樹脂がいずれも使用できる。フェノール樹脂を用いる量としては接着剤組成物全体に対し、30重量%以下が好ましく、さらには20重量%以下が好ましい。例えば、フェノール、クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、ノニルフェノール、p-フェニルフェノール等のアルキル置換フェノール、テルペン、ジシクロペンタジエン等の環状アルキル変性フェノール、ニトロ基、ハロゲン基、シアノ基、アミノ基等のヘテロ原子を含む官能基を有するもの、ナフタレン、アントラセン等の骨格を有するもの、ビスフェノールF、ビスフェノールA、ビスフェノールS、レゾルシノール、ピロガロール等の多官能性フェノールメラミン変性又はトリアジン変性フェノール等の窒素含有フェノールからなる樹脂が挙げられる。

また、硬化促進剤としては三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯体等の三フッ化ホウ素のアミン錯体、2-アルキル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-アルキルイミダゾール等のイミダゾ

ール誘導体、無水フタル酸、無水トリメリット酸等の有機酸、ジシアンジアミド等が挙げられ、これらを単独または2種以上混合して用いても良い。硬化促進剤を用いる量としては接着剤組成物全体に対し、10重量%以下が好ましく、さらには5重量%以下が好ましい。

その他、本発明ではエラストマー成分を有していても良い。例えばアクリルゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、カルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエンゴム（以下NBR-Cと称する）等の変性タイプを添加することができる。例えばNBR-Cの例として、アクリロニトリルとブタジエンを約10/90～50/50のモル比で共重合させた共重合ゴムの末端基をカルボキシル化したもの、あるいはアクリロニトリル、ブタジエンとアクリル酸、マレイン酸等のカルボキシル基含有重合性単量体の三元共重合ゴム等が挙げられる。具体的なNBR-Cとしては、PNR-1H（商品名、日本合成ゴム（株）製）、“ニポール”1072J、“ニポール”DN612、“ニポール”DN631（商品名、以上、日本ゼオン（株）製）、“ハイカー”CTBN（商品名、BFグッドリッチ社製）等があげられる。エラストマー成分を用いる量としては接着剤組成物全体に対し、20重量%以下が好ましく、さらには10重量%以下が好ましい。

更に上記成分以外に、必要に応じて微粒子状の無機粒子剤を添加できる。添加量としては接着剤組成物全体に対し、20重量%以下が好ましく、さらには10重量%以下が好ましい。微粒子状の無機粒子剤としては水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、カルシウム・アルミネート水和物等の金属水酸化物や、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酸化チタン、酸化鉄、酸化コバルト、酸

化クロム、タルク等の金属酸化物、アルミニウム、金、銀、ニッケル、鉄、等の金属微粒子、あるいはカーボンブラック、ガラスが挙げられるが、特に難燃性の点で水酸化アルミニウムが好ましい。またこれらを単独または2種以上混合して用いても良い。微粒子状の無機粒子剤平均粒子径は透明性と分散安定性を考慮すると、0.2～5 μm が好ましい。平均粒径はレーザー回析散乱法等で粒度分布を測定し累積重量が50%となる径を平均粒径としている（レーザー回析散乱法の詳細については、必要に応じて、文献JIS Z. 8901試験用粉体及び試験粒子に定める試験用粉体の粒径分布測定（粉体工学会誌34号）を参照することができる）。

更に、本発明の組成物においては、接着剤の特性を損なわない範囲で酸化防止剤、イオン捕捉剤、メラミンおよびその誘導体、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキsidやその誘導体と、1, 4-ベンゾキノン、1, 2-ベンゾキノン、トルキノン、1, 4-ナフトキノン等が反応して得られる化合物や各種リン酸エステル等のリン化合物、シリコン系化合物等の有機、無機成分を添加することはいくら制限されるものではない。これらの成分は接着剤組成物全体に対し、10重量%以下が好ましく、さらには5重量%以下が好ましい。

本発明では接着剤膜に耐熱性を付与し、金属表面に対する防錆作用が高く、しかも金属との接着性を向上させるためにイミダゾールシランを用いることが好ましい。また、必要に応じて、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミ

ノプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルトリメトキシシラン等を用いても良い。これらの成分は接着剤組成物全体に対し、５重量％以下が好ましく、さらには３重量％以下が好ましい。

（接着剤シート）

本発明の接着剤シートは、少なくとも１層の有機絶縁性フィルム層と少なくとも１層の上記接着剤層から構成される。本発明で好適に使用可能な絶縁性フィルムとしては、ポリイミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、アラミド、ポリカーボネート、ポリアリレート等のプラスチックからなる厚さ５～２００μmのフィルムが挙げられる。必要に応じて、これらのフィルムから選ばれる複数のフィルムを積層して用いても良い。また必要に応じて、このフィルム層に、加水分解、コロナ放電、低温プラズマ、物理的粗面化、易接着コーティング処理等の表面処理を施すことができる。

（離型フィルム）

本発明の半導体装置用接着剤シートは、有機絶縁性フィルムが剥離可能な保護フィルム（離型フィルム）であってもよく、その材料は接着剤層およびそれを用いた接着剤シートの形態を実質的に損なうことなく剥離できる限り、特に限定されない。例えばシリコンあるいはフッ素化合物のコーティング処理を施したポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルム、およびこれらをラミネートした紙が挙げられる。その構成例は、例えば、剥離可能なポリエステル保護フィルム（１２．５～１５０μm）／接着剤層（１０～１００μm）／剥離可能なポリエステル保護フィルム（１２．５～１５０μm）等が挙げられる。

それぞれの保護フィルム層の接着剤層に対する剥離力をF１、F

2 ($F_1 > F_2$) としたとき、($F_1 - F_2$) は 5 N/m 以上であることが好ましく、 10 N/m 以上であることが更に好ましい。 $(F_1 - F_2)$ が 5 N/m より小さい場合は、剥離面がいずれの保護フィルム側になるか安定しないので、好ましくない。また、剥離力 F_1 、 F_2 はいずれも $1 \sim 200 \text{ N/m}$ 、好ましくは $3 \sim 150 \text{ N/m}$ 、更に好ましくは $3 \sim 100 \text{ N/m}$ である。剥離力が 1 N/m より小さい場合は保護フィルムの脱落が生じ易く、 200 N/m を越えると剥離が困難になる傾向がある。これらの剥離力の測定法に関しては、必要に応じて、文献 J I S C-6481 を参照することができる。

更に保護フィルムは、加工時に視認性が良いように顔料による着色が施されていても良い。これにより、先に剥離する側の保護フィルムが簡便に認識できるため、誤使用を避けることができる。

(カバーレイフィルム)

本発明の半導体装置用接着剤シートの態様の例として、銅張りポリイミドフィルムに形成したパターン回路の保護層として使われるカバーレイフィルムやテープオートメーティッドボンディング (TAB) 用接着剤付きテープを挙げることができる。本発明において好適なカバーレイフィルムの主な構成としては、ポリイミドフィルムまたはアラミドフィルム等の有機絶縁性フィルム ($12.5 \sim 125 \mu\text{m}$) / 接着剤層 ($5 \sim 50 \mu\text{m}$) / 剥離可能な保護フィルム ($12.5 \sim 125 \mu\text{m}$) 等が挙げられる。

本発明において好適な接着剤層を介して有機絶縁性フィルムと銅箔を張り合わせた銅張りポリイミドフィルムの主な構成は、例えば片面品：銅箔 ($9 \sim 35 \mu\text{m}$) / 接着剤層 ($5 \sim 20 \mu\text{m}$) / ポリイミドフィルム ($12.5 \sim 125 \mu\text{m}$)、両面品：銅箔 ($9 \sim 35 \mu\text{m}$) / 接着剤層 ($5 \sim 20 \mu\text{m}$) / ポリイミドフィルム (12

・ 5 ～ 1 2 5 μm) / 接着剤層 (5 ～ 2 0 μm) / 銅箔 (9 ～ 3 5 μm) 等が挙げられる。この銅箔としては、一般的に圧延銅箔、電解銅箔、圧延銅箔に近い挙動を示す特殊電解銅箔、平滑電解銅箔等を用いることができるが、銅張りポリイミドフィルム、フレキシブルプリント配線基板、F P C の屈曲特性をより安定させる点からは、圧延銅箔および特殊電解銅箔が好適である。

テープオートメーティッドボンディング (T A B) 用接着剤付きテープの態様としては、剥離可能なポリエステル保護フィルム (1 2 . 5 ～ 1 5 0 μm) / 接着剤層 (5 ～ 2 0 0 μm) / 剥離可能なポリエステル保護フィルム (1 2 . 5 ～ 1 5 0 μm) 等を所定の規格幅 (2 9 . 7 ～ 6 0 . 6 mm) にスリットした接着剤シートを、幅 3 5 ～ 7 0 mm の規格幅の絶縁性フィルム中央部に 1 0 0 ～ 1 6 0 $^{\circ}\text{C}$ 、1 0 N / cm 、5 $\text{m} / \text{分}$ の条件で熱ロールラミネートして作製されたもの等が例示される。

(好適な製造法の例)

本発明の半導体装置用接着剤シート、銅張りポリイミドフィルム、カバーレイフィルム、テープオートメーティッドボンディング (T A B) 用接着剤付きテープの製造方法の好適な例を、以下に説明する。

(作製例一 1 : 半導体装置用接着剤シート)

上記した構成を有する本発明の接着剤組成物を溶剤に溶解した塗料を、両面ともに離型処理を行ったポリエステルフィルム上に塗布、乾燥する。接着剤層の膜厚は 1 0 ～ 1 0 0 μm となるように塗布することが好ましい。乾燥条件は、1 0 0 ～ 2 0 0 $^{\circ}\text{C}$ 、1 ～ 5 分であることが好ましい。溶剤は特に限定されないが、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の芳香族系、メチルエチルケトン、メチルエチルイソブチルケトン (M I B K) 等のケトン系、ジメチルホル

ムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロドリン等の非プロトン系極性溶剤の単独あるいは混合物が好適である。

塗工、乾燥した接着剤層上に更に高い離型性を有するポリエステルあるいはポリオレフィン系の保護フィルムをラミネートして、本発明の接着剤シートを得ることができる。更に接着剤厚みを増す場合は、接着剤シートを複数回積層すればよい。場合によっては、上記のラミネート後に、例えば40～100℃で1～200時間程度エージングして接着剤層の硬化度を調整してもよい。

（作製例－2：銅張りポリイミドフィルム）

MEK（メチルエチルケトン）、MIBK（メチルイソブチルケトン）、CB（クロロベンゼン）、BA（ベンジルアルコール）等を溶媒とし、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、無機フィラー、難燃剤等を溶解して接着剤溶液を作製する。この接着剤をコーターで、厚さ25 μ mのポリイミドフィルム（東レデュポン（株）製”カプトン”100V-P）に約10 μ mの乾燥厚さとなるように塗布し、150℃で5分間乾燥し、シリコーン離型剤付きの厚さ25 μ mのポリエステルフィルムをラミネートして接着剤シートを得る。その後、上記接着剤シートのポリエステルフィルムをはがして、1/2ozの圧延銅箔の非光沢面に100℃、2.7MPaでラミネートし、その後エアオープン中で、150℃×5時間加熱を行い、銅張りポリイミドフィルムを作製する。両面銅張りポリイミドフィルムを作製する場合は、上記のように片面接着剤シートを作製した後、反対側の面に再度同様に接着剤を塗布し、両面接着剤シートを作製し、その両面に銅箔をラミネートすることで作製することができる。

（作製例－3：カバーレイフィルム）

上記した銅張りポリイミドフィルムの作製例－2と同様の方法で

調合した接着剤溶液を用いて、コーターで、厚さ $25\ \mu\text{m}$ のポリイミドフィルム（東レデュポン（株）製”カプトン” 100V-P）に約 $30\ \mu\text{m}$ の乾燥厚さとなるように塗布し、 150°C で5分間乾燥し、シリコーン離型剤付きの厚さ $25\ \mu\text{m}$ のポリエステルフィルムをラミネートしてカバーレイフィルムを得る。その後、接着剤の浸みだし量が適正になるように 50°C で20～50時間のエージングを施し、硬化度を調整することが一般的である。

（作製例－4：テープオートメーティッドボンディング（TAB）用接着剤付きテープ接着剤付きテープ）

ポリイミド等の絶縁性フィルムに接着剤組成物溶液をコーティング法により塗工、乾燥した後所定の幅にスリットし、接着剤付きテープを得る。また、離型性を付与したポリエステルフィルム等の保護フィルム上に接着剤組成物溶液をコーティング法により塗工、乾燥した後、 $29.7\sim 60.6\ \text{mm}$ の規格幅にスリットした接着剤付きテープを、幅 $35\sim 70\ \text{mm}$ の規格幅の絶縁性フィルム中央部に $100\sim 160^\circ\text{C}$ 、 $10\ \text{N}/\text{cm}$ 、 $5\ \text{m}/\text{分}$ の条件で熱ロールラミネートする方法でTAB用接着剤付きテープ形状として用いても良い。

（用途）

本発明の半導体装置用接着剤シート、カバーレイフィルム、銅張りポリイミドフィルムの用途は、特に制限されない。本発明の半導体装置用接着剤シート、カバーレイフィルム、銅張りポリイミドフィルムは、例えば、銅張りポリイミドフィルムおよびカバーレイフィルムからなるフレキシブルプリント回路基板だけでなく、それら複数のフレキシブルプリント回路基板を、接着剤シートを用いて重ね合わせた多層銅張りポリイミドフィルム回路基板や、リジッド積層板とフレキシブルプリント回路基板を、接着剤シート等を用いて

積層して混合形態としたフレックスリジッド回路基板、更にはT A B用基板、各種パッケージ用途（C S P、B G A）等に用いることができる。尚、T A B用基板の製造方法および一般的な半導体接続用回路基板の基板の好適な製造例は、以下の通りである。

（T A B用基板の製造例）

上記の作製例－4で得られた接着剤付きテープサンプルに、3～35 μ mの電解または圧延銅箔を、110～180℃、30 N/cm、1 m/分の条件でラミネートする。必要に応じてエアオープン中で、80～300℃、1～24時間、段階的加熱硬化処理を行い、T A B用基板を作製する。この際に、銅箔張り合わせ前に接着剤付きテープサンプルにデバイス孔およびハンダボール孔を穿孔しても良い。

（半導体接続用回路基板の製造例）

上記作製例－2、作製例－5で得られた銅張りポリイミドフィルム、T A B用基板の銅箔面に、常法によりフォトレジスト膜形成、エッチング、レジスト剥離、電解金メッキ、ソルダーレジスト膜形成を行い、半導体接続用回路基板を作製する。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。まず、銅張りポリイミドフィルム、カバーレイフィルムの各評価に用いるサンプル作製方法、各特性の評価方法について述べる。

（1）各特性の評価方法

A．剥離強度（ピール）

<銅張りポリイミドフィルム>

銅張りポリイミドフィルムを用い、エッチングにより2 mm幅の銅箔パターンを作製し、剥離強度測定用のサンプルを作製した。テ

ンシロン（オリエンテック（株）製、UTM-11-5HR型）を用いて2mm幅の銅箔を90度方向に引き剥がした場合の強度を測定する（引張速度：50mm/分）。評価方法は、JIS-C6481に準拠して行う。

<カバーレイ>

評価を行うカバーレイを銅張りポリイミドフィルムの銅箔面に、160℃×30分×4MPaの条件でプレスし、カバーレイ付き銅張りポリイミドフィルム（カバーレイの剥離強度を測定するサンプル）を得る。そのサンプルを用いて、カバーレイ側のポリイミドとその接着剤層部分のみに2mm幅の切れ込みを入れ、テンシロン（オリエンテック（株）製、UTM-11-5HR型）を用いて2mm幅のポリイミドを90度方向に引き剥がした場合の強度を測定する（引張速度：50mm/分）。評価方法は、JIS-C6481に準拠して行う。

B. 半田耐熱性

JIS-C6481に準拠した方法で行った。

<銅張りポリイミド>

銅張りポリイミドフィルムを20mm角にカットし、40℃、90%RHの雰囲気下で24時間調湿した後、すみやかに所定の温度の半田浴上に30秒間浮かべ（ポリイミドフィルム側を上にする）、ポリイミドフィルムの膨れおよび剥がれの無い最高温度を測定した。「膨れおよび剥がれの有無」は目視で確認、判断した。

<カバーレイ>

評価を行うカバーレイを銅張りポリイミドフィルムの銅箔面に、160℃×30分×4MPaの条件でプレスし、カバーレイ付き銅張りポリイミドフィルム（カバーレイの半田耐熱性を測定するサンプル）を得る。そのサンプルを20mm角にカットし、40℃、9

0 % R H の雰囲気下で 2 4 時間調湿した後、すみやかに所定の温度の半田浴上に 3 0 秒間浮かべ（カバーレイ側を上にする）、カバーレイの膨れおよび剥がれの無い最高温度を測定した。「膨れおよび剥がれの有無」は目視で確認、判断した。

C. しゅう動屈曲特性

銅張りポリイミドフィルムに J I S C 6 4 7 1 で開示される耐屈曲試験試料のパターンを作製し（両面銅張りポリイミドの場合には、片面にパターンを形成し、もう片面は銅箔を全面エッチングして除去したもの）、これにカバーレイフィルムを 1 6 0 ° C × 3 0 分 × 4 M P a でプレス接着し最終試験試料を作製した。これを用いて、F P C 高速屈曲試験器（信越エンジニアリング（株）製）にて、振動数 1 5 0 0 c p m、ストローク 2 0 m m、曲率 2 . 5 m m R に設定し、カバーレイ面側を外側にして取り付けしたサンプルの、8 0 ° C 各雰囲気温度下での抵抗値変化を測定し、抵抗が初期から 2 0 % 以上に上昇する回数を屈曲回数とした。

D. そり

カバーレイ：1 5 0 m m 角のカバーレイから離型フィルムを剥がした後、四隅が浮くようにして平板上に置き、平板からの最大距離を測定する。

銅張りポリイミド：1 5 0 m m 角の片面銅張りポリイミドから銅箔を全面エッチングした後、1 5 0 ° C × 1 h r オープンに投入後、四隅が浮くようにして平板上に置き、常温放置での平板からの最大距離を測定する。

E. 難燃性

銅張りポリイミドフィルムおよび上記 A . の評価方法で用いたカバーレイ付き銅張りポリイミドフィルムの銅箔を全面エッチングしたサンプルを作製し、評価方法は U L 9 4 難燃性試験に準拠して測

定した。

F. 半導体接着剤層の比誘電率・誘電正接

(1) L C R メーターによるブリッジ法により測定した。

<測定装置>

・ Precision L C R meter HP4284A (アジレント・テクノロジー (株) 製)

・ 測定用電極 SE-70 (安藤電気 (株) 製)

<測定条件>

・ 試料の形状 約 20 mm × 20 mm

・ 電極の形状 主電極、対電極ともすず箱 8 mm φ 使用

・ 前処理 22 ± 1 °C / 60 ± 5 % R H / 90 時間の常態調

整

・ 測定周波数 1 G H z

・ 測定温度 22 °C / 60 % R H

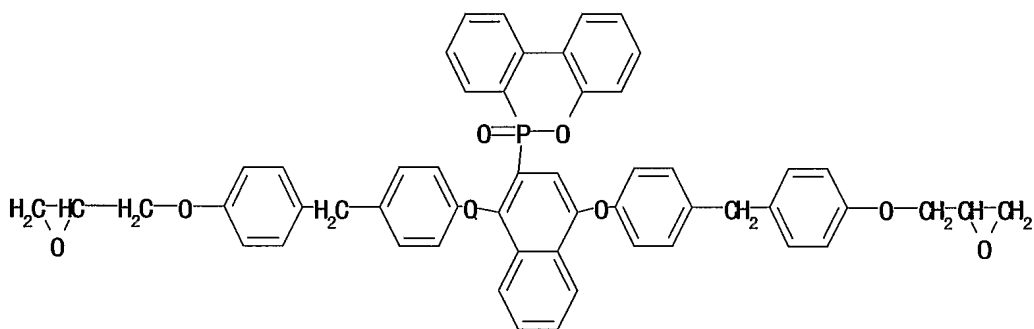
G. リン含有率測定方法

試料 1 g に硝酸 25 mL および過塩素酸 10 mL を加えて内容物を 5 ~ 10 mL になるまで加熱分解し、この液を 1000 mL メスフラスコに蒸留水で希釈する。この試料液 10 mL を 100 mL メスフラスコに入れ、硝酸 10 mL、0.25 % バナジン酸アンモニウム溶液を 10 mL、5 % モリブテン酸アンモニウム溶液 10 mL を加えた後、蒸留水で標線まで希釈し、よく振り混ぜ、放置する。この発色液を石英セルに入れ、分光光度計を用いて波長 440 nm の条件でブランク液を対照にして試料およびリン標準液の吸光度を測定する。リン標準液はリン酸カリウムを蒸留水で $P = 0.1 \text{ mg} / \text{mL}$ として調整した液を 100 mL - メスフラスコに 10 mL 入れて蒸留水で希釈する。次いで、リン含有率を次式より求める。リン含有率 (%) = 試料の吸光度 / リン標準液の吸光度 / 試料 (g)

、エポキシ当量測定方法：試料をジクロロメタン／酢酸の4／1混合液に溶かし、セチルトリメチルアンモニウムブロマイドを当量より多量に加え、クリスタルバイオレット指示薬溶液を用い0.1Mの過塩素酸の氷酢酸溶液で滴定して測定する。

合成例 1 リン含有エポキシ樹脂 1

エポキシ当量 188 のビスフェノール F 型エポキシ樹脂 100 重量部と 10- (2, 7-ジヒドロキシナフチル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスフォフェナントレン-10-オキササイド 29 重量部とをベンジルジメチルアミン触媒存在下で 160℃にて 5 時間反応させて下記に示す構造のリン含有エポキシ樹脂を得た。得られた樹脂のリン含有率は 3.8 重量%、エポキシ当量は 2×10^3 であった。



合成例 2 リン含有エポキシ樹脂 2

エポキシ当量 215 のエポキシ樹脂 100 重量部と 10- (2, 7-ジヒドロキシナフチル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスフォフェナントレン-10-オキササイド 30 重量部とを触媒存在下で 160℃にて 5 時間反応させてリン含有率 4.8 重量%でエポキシ当量が 4×10^3 の樹脂を得た。

合成例 3 リン含有エポキシ樹脂 3

エポキシ当量 190 のエポキシ樹脂 100 重量部と 10- (2, 7-ジヒドロキシナフチル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-

10-ホスフォフェナントレン-10-オキササイド31重量部とを触媒存在下で160℃にて5時間反応させて、リン含有率4.5重量%でエポキシ当量が1900の樹脂を得た。

合成例4 リン含有エポキシ樹脂4

エポキシ当量350のエポキシ樹脂100重量部と10-（2,7-ジヒドロキシナフチル）-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスフォフェナントレン-10-オキササイド40重量部とを触媒存在下で160℃にて5時間反応させて得た。得られた樹脂のリン含有率は5.2重量%、エポキシ当量は 6.5×10^3 であった。

実施例1

臭素化ビスフェノールA型フェノキシ樹脂（東都化成（株）製、YPB40）、エポキシ樹脂（大日本インキ工業（株）製、エピクロン830）、ジシアンジアミド（ジャパンエポキシレジン（株）製硬化剤、DICY7）、イミダゾール系硬化促進剤（ジャパンエポキシレジン（株）製、EMI24）およびダイマー酸変性エポキシ樹脂（大日本インキ工業（株）製、1600-75X）を表1の組成比（単位：固形分重量部）となるように加え、MEK（メチルエチルケトン）を加えて0.5Pa・s以下に調整後、30℃で攪拌、混合して接着剤溶液を作製した。

この接着剤をバーコータで、厚さ25μmのポリイミドフィルム（東レデュポン（株）製”カプトン”100V-P）に約10μmの乾燥厚さとなるように塗布し、150℃で5分間乾燥し、シリコン離型剤付きの厚さ25μmのポリエステルフィルムをラミネートして接着剤シートを得た。

その後、1/2ozの圧延銅箔（日鉱グールド・フォイル（株）製、JTC箔）の非光沢面を合わせるようにラミネートし、銅張り

ポリイミドフィルムを作製した。また同接着剤を、バーコータで、厚さ $25\ \mu\text{m}$ のポリイミドフィルム（東レデュポン（株）製”カプトン” 100V-P）に約 $30\ \mu\text{m}$ の乾燥厚さとなるように塗布し、 150°C で5分間乾燥し、シリコーン離型剤付きの厚さ $25\ \mu\text{m}$ のポリエステルフィルムをラミネートしてカバーレイフィルムを得た。

上記した各フィルムの各特性を、後述する表1に示す。また、屈曲特性は上記銅張りポリイミドフィルムに所定のパターンを形成後、カバーレイフィルムを張り合わせて作製したカバーレイ付き銅張りポリイミドフィルムを用いて測定した。

実施例2～5および比較例1～2

実施例1と同一の方法で、それぞれ表1に示した原料および組成比（単位：固形分重量部）で調合した接着剤を用い、銅張りポリイミドフィルム、カバーレイフィルムを作製した。特性を表1に示す。なお、屈曲特性評価においては、実施例2で得られた銅張りポリイミドフィルムと実施例2で得られたカバーレイフィルムを張り合わせて（すなわち銅張りポリイミドフィルムにある接着剤とカバーレイフィルムにある接着剤は同じである）測定した。以下他の実施例も同様に行った。

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
配合	エポキシ樹脂 (IE ^o ノロ830)	20 (IE ^o ノロ830)	20 (Ep834)	20 (IE ^o ノロ830)	9(IE ^o ノロ830) 6(Ep5050)	20 (IE ^o ノロ830)	20 (IE ^o ノロ830)
	フェノキシ樹脂 (YPB40)	22 (YPB40)	44 (YPB40)	64 (YPB40)	40 (YPB40)	35 (YPB40)	40 (YPB40)
	ダイマー酸変性樹脂 (1600-75X)	6 (1600-75X)	12 (1600-75X)	29 (1600-75X)	6 (1600-75X)	—	—
	硬化剤 (DICY7)	1 (DICY7)	1 (DICY7)	1 (DICY7)	1 (DICY7)	1.2 (DICY7)	1 (DICY7)
	硬化促進剤 (EMI24)	0.2 (EMI24)	0.2 (EMI24)	0.2 (EMI24)	0.2 (EMI24)	0.2 (EMI24)	0.2 (EMI24)
特性	ビール (N/cm、25°C)	13	10	10	10	5	7
	CL	≥15	≥15	≥15	≥15	3	7
	CCL	280	280	280	280	220	240
	半田耐熱性(°C)	270	270	280	270	210	240
	カール(mm)	3	5	4	5	32	5
	CL	2	3	3	3	—	—
電気絶縁特性(Ω)		1 × 10 ¹³	8 × 10 ¹²	2 × 10 ¹³	8 × 10 ¹²	1 × 10 ¹²	1 × 10 ¹¹
屈曲回数 (×万回、80°C)		>5000	>5000	>5000	≥4000	<2000	<1000

単位: 固形分濃度(重量部)

表 1 において、括弧内の名称は用いた樹脂を示し、詳細は下記に示した。

エピクロン 8 3 0 : ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) 製)

E p 8 3 4 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製)

E p 5 0 5 0 : 臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製)

Y P B 4 0 : 臭素化ビスフェノール A 型フェノキシ樹脂 (東都化成 (株) 製)

1 6 0 0 - 7 5 X : ダイマー酸変性エポキシ樹脂 (大日本インキ工業 (株) 製)

P N R - 1 H : カルボキシル化 N B R (日本合成ゴム (製))

D I C Y 7 : ジシアンジアミド (ジャパンエポキシレジン (株) 製)

E M I 2 4 : 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール (ジャパンエポキシレジン (株) 製)

実施例 6

ビスフェノール F 型フェノキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製、Y L 6 9 5 4 B H 3 0)、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) 製、エピクロン 8 3 0)、硬化剤 (ジャパンエポキシレジン (株) 製ジシアンジアミド、D I C Y 7)、硬化促進剤 (ジャパンエポキシレジン (株) 製 E M I 2 4) およびダイマー酸変性エポキシ樹脂 (大日本インキ工業 (株) 製、1 6 0 0 - 7 5 X) を表 2 の組成比 (単位: 固形分重量部) となるように加え、M E K を加えて 1 P a ・ s 以下に調整した後、3 0 °C で攪拌、混合して接着剤溶液を作製した。この接着剤をバーコータで、厚さ 2 5

μm のポリイミドフィルム（東レデュポン（株）製”カプトン” 100V-P）に約 $10\mu\text{m}$ の乾燥厚さとなるように塗布し、 150°C で5分間乾燥し、シリコーン離型剤付きの厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエステルフィルムをラミネートして接着剤シートを得た。更に同作業をもう一度繰り返すことによって、ポリイミドフィルムの両面に接着剤層が形成された銅張りポリイミドフィルム用接着剤シートを得た。得られた両面接着剤シートに、1/2ozの圧延銅箔（日鉱グループ・フォイル（株）製、JTC箔）の非光沢面を合わせるようにラミネートし、両面銅張りポリイミドフィルムを作製した。また同接着剤を、バーコータで、厚さ $25\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム（東レデュポン（株）製”カプトン” 100V-P）に約 $30\mu\text{m}$ の乾燥厚さとなるように塗布し、 150°C で5分間乾燥し、シリコーン離型剤付きの厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエステルフィルムをラミネートしてカバーレイフィルムを得た。

上記した各フィルムについて得られた各特性を、後述する表2に示す。また屈曲特性は上記両面銅張りポリイミドフィルムに所定のパターンを形成後、カバーレイフィルムを張り合わせて作製したカバーレイ付き銅張りポリイミドフィルムを用いて測定した。また、接着剤膜の比誘電率、誘電正接を測定したところ、比誘電率=3.1、誘電正接=0.02と良好な結果であった。

実施例 7～8、10

実施例6と同一の方法で、それぞれ表2に示した原料および組成比（単位：固形分重量部）で調合した接着剤を用い、両面銅張りポリイミドフィルム、カバーレイフィルムを作製した。特性を表2に示す。

実施例 9

ビスフェノールF型フェノキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（

株) 製、Y L 6 9 5 4 B H 3 0)、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) 製、エピクロン 8 3 0)、硬化剤 (ジャパンエポキシレジン (株) 製ジシアンジアミド、D I C Y 7)、硬化促進剤 (ジャパンエポキシレジン (株) 製 E M I 2 4) およびダイマー酸変性エポキシ樹脂 (大日本インキ工業 (株) 製、1 6 0 0 - 7 5 X) を表 2 の組成比 (単位: 固形分重量部) となるように加え、M E K を加えて 1 P a ・ s 以下に調整した後、3 0 °C で攪拌、混合して接着剤溶液を作製した。この接着剤をバーコータで、厚さ 2 5 μ m のポリイミドフィルム (東レデュポン (株) 製”カプトン” 1 0 0 V - P) に約 1 0 μ m の乾燥厚さとなるように塗布し、1 5 0 °C で 5 分間乾燥し、シリコーン離型剤付きの厚さ 2 5 μ m のポリエステルフィルムをラミネートして接着剤シートを得た。得られた片面接着剤シートに、1 / 2 o z の圧延銅箔 (日鉱グールド・フォイル (株) 製、J T C 箔) の非光沢面を合わせるようにラミネートし、片面銅張りポリイミドフィルムを作製した。また同接着剤を、バーコータで、厚さ 2 5 μ m のポリイミドフィルム (東レデュポン (株) 製”カプトン” 1 0 0 V - P) に約 3 0 μ m の乾燥厚さとなるように塗布し、1 5 0 °C で 5 分間乾燥し、シリコーン離型剤付きの厚さ 2 5 μ m のポリエステルフィルムをラミネートしてカバーレイフィルムを得た。

各特性を表 2 に示す。また屈曲特性は上記片面銅張りポリイミドフィルムに所定のパターンを形成後、カバーレイフィルムを張り合わせて作製したカバーレイ付き銅張りポリイミドフィルムを用いて測定した。また、接着剤膜の比誘電率、誘電正接を測定したところ、比誘電率 = 3 . 1、誘電正接 = 0 . 0 2 と良好な結果であった。

実施例 1 1

実施例 9 と同一の方法で、それぞれ表 2 に示した原料および組成

比（単位：固形分重量部）で調合した接着剤を用い、片面銅張りポリイミドフィルム、カバーレイフィルムを作製した。特性を表 2 に示す。

実施例 6、7、10、11 については、接着剤膜の比誘電率、誘電正接を測定したところ、比誘電率 $\epsilon \leq 3.5$ （1 GHz）、比誘電正接 $\tan \delta \leq 0.07$ （1 GHz）を満足する良好な結果が得られた。

比較例 3～4

実施例 6 と同一の方法で、それぞれ表 2 に示した原料および組成比（単位：固形分重量部）で調合した接着剤を用い両面銅張りポリイミドフィルム、カバーレイフィルムを作製した。特性を表 2 に示す。

表2

形態(銅張り)	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例3	比較例4
	両面	両面	両面	片面	両面	片面	両面	両面
配合	エポキシ樹脂 (エポック830)	20 (エポック830)	15 (Ep5050)	15 (Ep5050)	20 (Ep834)	20 (Ep834)	20 (153-60T)	20 (Ep5050)
	フェノキシ樹脂 (YL6954BH30)	35 (YL6953BH30)	35 (E4256H40)	35 (E4256H40)	35 (YL6974BH30)	35 (YL6974BH30)	40 (EXA-192)	40 (YP40)
	ダイマー酸変性樹脂 (1600-75X)	5 (1600-75X)	5 (1600-75X)	5 (1600-75X)	5 (1600-75X)	5 (1600-75X)	—	—
	硬化剤 (DICY7)	1 (DICY7)	1 (DICY7)	1 (DICY7)	1 (DICY7)	1 (DICY7)	1 (DICY7)	1 (DICY7)
特性	硬化促進剤 (EMI24)	0.2 (EMI24)	0.2 (EMI24)	0.2 (EMI24)	0.2 (EMI24)	0.2 (EMI24)	0.2 (EMI24)	0.2 (EMI24)
	ビール (N/cm、25°C)	10	10	11	10	10	5	4
	CL	≥15	9	10	10	10	3	4
	CCL	280	240	240	240	240	220	210
	半田耐熱性 (°C)	270	240	240	240	240	210	210
	カール (mm)	3	3	4	4	3	30	42
	CL	3	3	2	3	3	20	22
	電気絶縁特性(Ω)	3×10^{13}	1×10^{13}	3×10^{13}	3×10^{13}	5×10^{13}	1×10^{11}	1×10^{11}
	屈曲回数 (×万回、80°C)	>5000	≥1000	≥1000	≥3000	≥2800	≥1000	≥1000
	接着剤の比誘電率 (1MHz)	3.1	3.15	3.5	3.5	3.2	—	—
	接着剤の比誘電正接 (1MHz)	0.02	0.06	0.11	0.11	0.025	—	—

単位: 固形分濃度(重量部)

表 2 において、括弧内の名称は用いた樹脂を示し、詳細は上記のほか、下記に示した。

Y L 6 9 5 3 B H 3 0 : ビスフェノール F 型フェノキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製、比誘電率 (1 M H z) = 3 . 7 5 、比誘電正接 (1 M H z) = 0 . 0 2 4)

Y L 6 9 5 4 B H 3 0 : ビスフェノール F 型フェノキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製、比誘電率 (1 M H z) = 4 、比誘電正接 (1 M H z) = 0 . 0 2 6)

Y L 6 9 7 4 B H 3 0 : ビスフェノール F 型フェノキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製、比誘電率 (1 M H z) = 3 . 8 、比誘電正接 (1 M H z) = 0 . 0 2 5) である。

E 4 2 5 6 H 4 0 : ビスフェノール F 型フェノキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製)

Y P - 4 0 : ビスフェノール A 型フェノキシ樹脂 (東都化成 (株) 製)

1 5 3 - 6 0 T : 臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) 製)

E X A - 1 9 2 : ビスフェノール A 型フェノキシ樹脂 (大日本インキ (株) 製)

実施例 1 2

ビスフェノール A 型フェノキシ樹脂 (東都化成 (株) 製、Y P - 4 0) 、合成例 1 で得られたリン含有エポキシ樹脂 1 、硬化剤 (ジャパンエポキシレジン (株) 製ジシアンジアミド、D I C Y - 7) 、硬化促進剤 (ジャパンエポキシレジン (株) 製 E M I 2 4) を表 3 の組成比 (単位 : 固形分重量部) となるように加え、シクロヘキサノンまたはベンジルアルコールを加えて 3 P a ・ s 以下に調整した後、3 0 ° C で攪拌、混合して接着剤溶液を作製した。この接着剤

をバーコーダーで、厚さ $25\ \mu\text{m}$ のポリイミドフィルム（東レデュポン（株）製“カプトン” 100V-P）に約 $10\ \mu\text{m}$ の乾燥厚みとなるように塗布し、 150°C で5分間乾燥し、シリコーン離型剤付きの厚さ $25\ \mu\text{m}$ のポリエステルフィルムをラミネートして接着剤シートを得た。同作業をもう一度繰り返すことによって得た両面銅張りポリイミドフィルム用接着剤シートに、1/2ozの圧延銅箔（日鉱グールド・フォイル（株）製、BHY箔）の非光沢面を合わせるようにラミネートし、両面銅張りポリイミドフィルムを作製した。また同接着剤を、バーコーダーで、厚さ $25\ \mu\text{m}$ のポリイミドフィルム（東レデュポン（株）製“カプトン” 100V-P）に約 $30\ \mu\text{m}$ の乾燥厚みとなるように塗布し、 150°C で5分間乾燥し、シリコーン離型剤付きの厚さ $25\ \mu\text{m}$ のポリエステルフィルムをラミネートしてカバーレイフィルムを得た。また屈曲特性は両サンプルを組み合わせて作製したサンプルを用いて測定した。すなわち銅張りポリイミドフィルムにある接着剤とカバーレイフィルムにある接着剤は同じ組成である。

実施例 13～17、比較例 5～6

実施例 12 と同じ方法を用いて、それぞれ表 3、4 に示した原料および組成比（単位：固形分重量部）で調合した接着剤を用い、銅張りポリイミドフィルムとカバーレイフィルムを作製した。特性を表 3、4 に示す。

実施例 18

ビスフェノール A 型フェノキシ樹脂（東都化成（株）製、YP-40）、合成例 1 で得られたリン含有エポキシ樹脂 1、硬化剤（ジャパンエポキシレジン（株）製ジシアンジアミド、DICY-7）、硬化促進剤（ジャパンエポキシレジン（株）製EMI 24）を表 3 の組成比（単位：固形分重量部）となるように加え、シクロヘキ

サノンまたはベンジルアルコールを加えて 3 Pa・s 以下に調整した後、30℃で攪拌、混合して接着剤溶液を作製した。この接着剤をバーコーダーで、厚さ 25 μm のポリイミドフィルム（東レデュポン（株）製“カプトン” 100V-P）に約 10 μm の乾燥厚みとなるように塗布し、150℃で5分間乾燥し、シリコーン離型剤付きの厚さ 25 μm のポリエステルフィルムをラミネートして接着剤シートを得た。

その後、1/2 oz の圧延銅箔（日鉱グールド・フォイル（株）製、BHY箔）の非光沢面を接着剤層に合わせるようにラミネートし、片面銅張りポリイミドフィルムを作製した。また同接着剤を、バーコーダーで、厚さ 25 μm のポリイミドフィルム（東レデュポン（株）製“カプトン” 100V-P）に約 30 μm の乾燥厚みとなるように塗布し、150℃で5分間乾燥し、シリコーン離型剤付きの厚さ 25 μm のポリエステルフィルムをラミネートしてカバーレイフィルムを得た。また屈曲特性は両サンプルを組み合わせて作製したサンプルを用いて測定した。すなわち銅張りポリイミドフィルムにある接着剤とカバーレイフィルムにある接着剤は同じ組成である。

比較例 7

ビスフェノール A 型フェノキシ樹脂（東都化成（株）製、YP-40）、合成例 4 で得られたリン含有量エポキシ樹脂 4、硬化剤（ジャパンエポキシレジン（株）製ジシアンジアミド、DICY-7）、硬化促進剤（ジャパンエポキシレジン（株）製EMI 24）を表 3 の組成比（単位：固形分重量部）となるように加え、シクロヘキサノンまたはベンジルアルコールを加えて 3 Pa・s 以下に調整した後、30℃で攪拌、混合して接着剤溶液を作製した。しかし、不均一な接着剤溶液となり、塗布時に評価できるサンプルを得るこ

とができなかった。

表3

形態(銅張り)		実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
		両面	両面	両面	両面	両面	両面	片面
配合	エポキシ樹脂	10 (E127D830)	10 (E127D830)	10 (E127D830)	10 (E127D830)	10 (E127D830)	10 (E127D830)	10 (E127D830)
	量/種類	23 (リン含有エポキシ樹脂1)	23 (EXA9744)	23 (EXA9748-A002)	23 (EXA9748-A002)	23 (EXA9748-A002)	23 (リン含有エポキシ樹脂2)	23 (リン含有エポキシ樹脂2)
	リン含有エポキシ樹脂中リン含有率(%)	3.8	4.3	4.5	4.5	4.5	4.8	4.8
	エポキシ当量	2000	2000	5900	5900	5900	4000	4000
	フェノキシ樹脂	48 (E4256H40)	48 (E4256H40)	48 (E4256H40)	48 (E4256H40)	48 (YP40)	48 (E4256H40)	48 (E4256H40)
特性	硬化剤	1 (DICY7)	1 (DICY7)	1 (DICY7)	1 (DICY7)	1 (DICY7)	1 (DICY7)	1 (DICY7)
	硬化促進剤	0.3 (EMI24)	0.3 (EMI24)	0.3 (EMI24)	0.3 (EMI24)	0.3 (EMI24)	0.3 (EMI24)	0.3 (EMI24)
	イミダゾールシラン	—	—	—	0.8 (IS-1000)	0.8 (IS-1000)	—	—
	ピール (N/cm、25℃)	9	10	11	12	13	11	11
	半田耐熱性 (°C)	CL 235	9	11	12	14	12	12
特性	カー (mm)	CL 240	240	250	260	270	250	250
	電気絶縁特性(Ω)	CL 3	3	2	4	3	3	3
	屈曲回数 (×万回、80℃)	CL 2	3	2	3	3	2	2
	電気絶縁特性(Ω)	5 × 10 ¹³	8 × 10 ¹²	5 × 10 ¹³	4 × 10 ¹³	4 × 10 ¹³	6 × 10 ¹³	6 × 10 ¹³
	難燃性	400	600	800	850	≥1000	900	≥3000
単位: 固形分濃度(重量部)		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

表4

			比較例5	比較例6	比較例7
形態(銅張り)			両面	両面	両面
配合	エポキシ樹脂		—	—	—
	リン含有エポキシ樹脂	量/種類	23 (EXA-9710)	23 (リン含有エポキシ樹脂3)	23 (リン含有エポキシ樹脂4)
		樹脂中リン含有率(%)	3	4.5	4.5
		エポキシ当量	400	1900	6500
	フェノキシ樹脂		48 (YP40)	48 (E4256H40)	48 (YP40)
	硬化剤		1 (DICY7)	1 (DICY7)	1 (DICY7)
	硬化促進剤		0.3 (EMI24)	0.3 (EMI24)	0.3 (EMI24)
	イミダゾールシラン		—	0.8 (IS-1000)	—
特性	ピール (N/cm、25°C)	CCL	6	6	—
		CL	6	5	—
	半田耐熱性 (°C)	CCL	200	210	—
		CL	200	210	—
	カール (mm)	CCL	—	—	—
		CL	—	—	—
	電気絶縁特性(Ω)		1×10^{11}	1×10^{11}	—
	屈曲回数 (\times 万回、80°C)		20	40	—
	難燃性		×	V-0	—

単位:固形分濃度(重量部)

表 3、4 において、括弧内の名称は用いた樹脂を示し、詳細は上記のほか、下記に示した。

E X A - 9 7 4 4 : リン含有エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) 製)

E X A - 9 7 4 8 - A 0 0 2 : リン含有エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) 製)

E X A - 9 7 1 0 : リン含有エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) 製)

E 4 2 5 6 H 4 0 : ビスフェノール F 型フェノキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製)

I S - 1 0 0 0 : イミダゾールシラン (日鉱マテリアルズ (株) 製)

産業上の利用の可能性

本発明の接着剤組成物は、フレキシブルプリント配線板を構成する銅張りポリイミドフィルムやカバーレイフィルム等の接着剤シートや、半導体装置を搭載する回路基板等を構成する接着剤組成物等として好適に使用可能である。

請 求 の 範 囲

1. エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、硬化剤を少なくとも含む組成物であって；且つ該エポキシ樹脂の一部もしくは全部が、下記から選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂を含むことを特徴とする半導体装置用接着剤組成物。

(a) ダイマー酸変性エポキシ樹脂

(b) エポキシ当量 $2 \times 10^3 \sim 6 \times 10^3$ のリン含有エポキシ樹脂

2. 前記エポキシ樹脂が (a) ダイマー酸変性エポキシ樹脂を含む請求項1に記載の半導体装置用接着剤組成物。

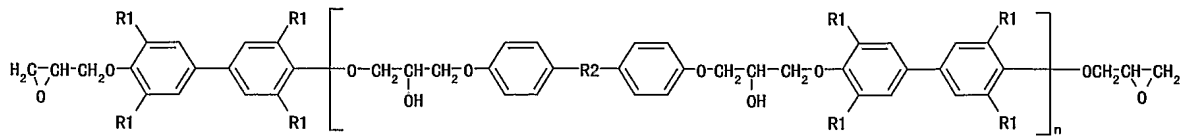
3. 前記エポキシ樹脂が (b) エポキシ当量 $2 \times 10^3 \sim 6 \times 10^3$ のリン含有エポキシ樹脂を有することを特徴とする請求項1に記載の半導体装置用接着剤組成物。

4. 前記フェノキシ樹脂が少なくともビスフェノールF型フェノキシ樹脂を含む請求項1に記載の半導体装置用接着剤組成物。

5. 前記フェノキシ樹脂として、重量平均分子量が 5×10^4 以上のビスフェノールF型フェノキシ樹脂を含む請求項4に記載の半導体装置用接着剤組成物。

6. 前記フェノキシ樹脂として、エポキシ当量が 6×10^3 以上のビスフェノールF型フェノキシ樹脂を含む請求項4に記載の半導体装置用接着剤組成物。

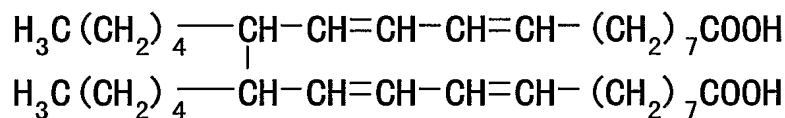
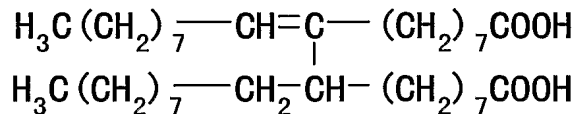
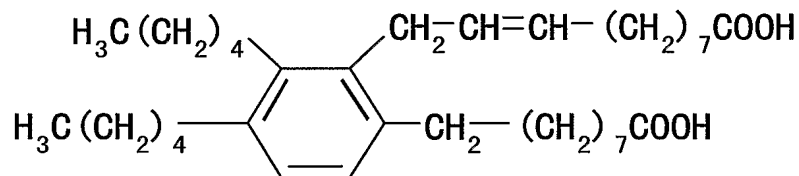
7. 前記フェノキシ樹脂として、一般式(1)で表されるビスフェノールF型フェノキシ樹脂を含む請求項4に記載の半導体装置用接着剤組成物。



(1)

(式中、R 1 は同じでも異なっても良く、水素又は C H₃ を表す。R 2 は同じでも異なっても良く、C₆H₁₀、C₈H₈、C₁₀H₈ のいずれかを表す)

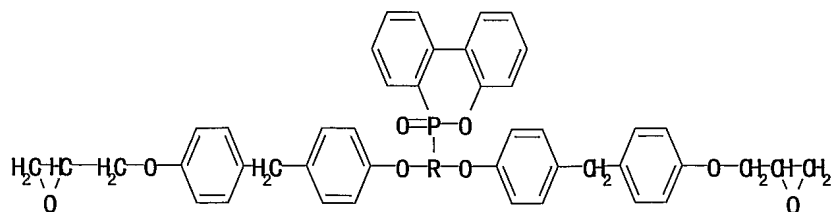
8. ダイマー酸変性エポキシ樹脂が下記化合物から選ばれる少なくとも 1 つのダイマー酸を有する請求項 1 に記載の半導体装置用接着剤組成物。



9. 前記フェノキシ樹脂として、臭素化フェノキシ樹脂を含む請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の半導体装置用接着剤組成物。

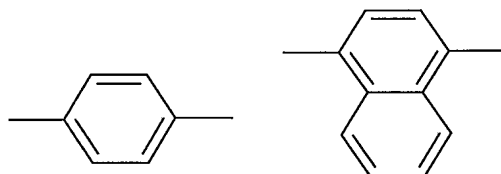
10. 前記硬化剤がジシアンジアミドである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の半導体装置用接着剤組成物。

11. 前記リン含有エポキシ樹脂が一般式 (2) で表される樹脂である請求項 3 に記載の半導体装置用接着剤組成物。



(2)

(式中、Rは水素原子、炭素数1～12のアルキル基、以下に示した構造のなかから選ばれる。)



12. 更にイミダゾールシランを含む請求項1～3のいずれかに記載の半導体装置用接着剤組成物。

13. 前記フェノキシ樹脂がビスフェノールA型である請求項1または11に記載の半導体装置用接着剤組成物。

14. 少なくとも1層の有機絶縁性フィルムと、該フィルム上に配置された接着剤層とを含む接着剤シートであって、該接着剤層が、請求項1～13のいずれかに記載の半導体装置用接着剤組成物を含む半導体装置用接着剤シート。

15. 少なくとも1層の有機絶縁性フィルムと、該フィルム上に配置された接着剤層と、該接着剤層上に配置された保護フィルムとを含むカバーレイフィルムであって、該接着剤層が、請求項1～13のいずれかに記載の接着剤組成物を含むカバーレイフィルム。

16. 少なくとも1層の有機絶縁性フィルムと、該フィルムの一方の面上に配置された接着剤層と、該接着剤層上に配置された銅箔とを含む銅張りフィルムであって、且つ、該接着剤層が、請求項1～13のいずれかに記載の接着剤層を含む銅張りフィルム。

17. 更に、前記有機絶縁性フィルムの方の面上に配置された接着剤層と、該接着剤層上に配置された銅箔とを含む請求項16に記載の銅張りフィルム。

18. 前記有機絶縁性フィルムがポリイミドフィルムである請求項16または17に記載の銅張りフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009238

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09J163/00, C09J7/00, B32B15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09J163/00, C09J7/00, B32B15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-181375 A (Ajinomoto Co., Inc.), 03 July, 2001 (03.07.01), Claims & EP 1092739 A1 & US 6403221 A & US 2002-0187353 A1	1, 3-6, 9-18 2, 7, 8
X A	JP 2000-277925 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 06 October, 2000 (06.10.00), Claims (Family: none)	1, 3-6, 9-18 2, 7, 8
X A	JP 2000-273429 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), Claims; Par. No. [0003] (Family: none)	1, 3-6, 9-18 2, 7, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 July, 2004 (28.07.04)

Date of mailing of the international search report

17 August, 2004 (17.08.04)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009238

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2003/022929 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 20 March, 2003 (20.03.03), Claims (Family: none)	1, 3-6, 9-18 2, 7, 8
P, X P, A	JP 2003-298230 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 17 October, 2003 (17.10.03), Claims (Family: none)	1, 3-6, 9-18 2, 7, 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009238

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A matter common to claims 1-18 is the adhesive composition described in claim 1, i.e., "an adhesive composition for semiconductor devices, characterized in that it comprises at least an epoxy resin, a phenoxy resin, and a hardener and that part or all of the epoxy resin comprises at least one epoxy resin selected among the following: (a) epoxy resins modified with a dimer acid and (b) phosphorus-containing epoxy resins having an epoxy equivalent of 2×10^3 to 6×10^3 ." However, as a result of an international search, it was found that the common matter neither is novel nor involves an inventive step because it is disclosed in the documents shown in the attached sheet or it has been (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009238

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

easily attainable by persons skilled in the art based on subject matters disclosed in the documents. The matter cannot be regarded as a special technical feature in the meaning of Rule 13.2 of the Regulations under the PCT. Furthermore, any other common matter is not considered to be regarded as a special technical feature. It cannot hence be considered that claims 1-18 are a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C09J163/00, C09J 7/00, B32B 15/08			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C09J163/00, C09J 7/00, B32B 15/08			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X A	JP 2001-181375 A (味の素株式会社) 2001.07.03, 特許請求の範囲 &EP 1092739 A1 &US 6403221 A &US 2002-0187353 A1	1, 3-6, 9-18 2, 7, 8	
X A	JP 2000-277925 A (住友ベークライト株式会社) 2000.10.06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3-6, 9-18 2, 7, 8	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 28.07.2004		国際調査報告の発送日 17.8.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 橋本 栄和 4V 8620 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2000-273429 A (住友ベークライト株式会社) 2000.10.03, 特許請求の範囲, 【0013】 (ファミリーなし)	1, 3-6, 9-18 2, 7, 8
Y A	WO 2003/022929 A1 (日立化成工業株式会社) 2 003.03.20, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3-6, 9-18 2, 7, 8
P, X P, A	JP 2003-298230 A (東海ゴム工業株式会社) 20 03.10.17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3-6, 9-18 2, 7, 8

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-18に共通な事項は、請求の範囲1に記載された「エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、硬化剤を少なくとも含む組成物であって；且つ該エポキシ樹脂の一部もしくは全部が、下記から選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂を含むことを特徴とする半導体装置用接着剤組成物。（a）ダイマー酸変性エポキシ樹脂 （b）エポキシ当量 $2 \times 10^3 \sim 6 \times 10^3$ のリン含有エポキシ樹脂」であるが、国際調査の結果、上記共通の事項は、別紙に記載された各文献に開示されているか、各文献に開示されている発明から当業者が容易に発明し得たものであるから、新規性及び進歩性を有しておらず、PCT施行規則13.2における特別な技術的特徴であるとはいえない。また、他に特別な技術的特徴となりうる共通の事項が存在するものとも認められないから、請求の範囲1-18が、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であると認めることができない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。